

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290668

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl. C10K 1/10
 B01D 53/14
 B01D 53/18
 B01D 53/34
 B01D 53/50
 B01D 53/77
 B01D 53/86
 C10J 3/46
 C10K 1/14

(21)Application number : 11-103500

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 12.04.1999

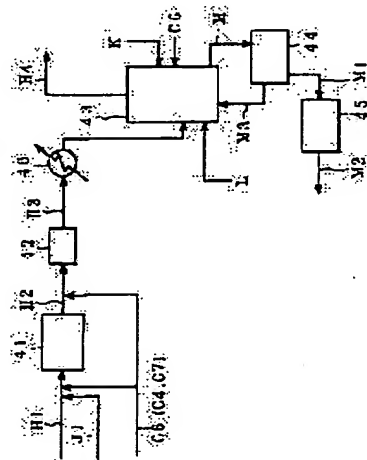
(72)Inventor : TATANI ATSUSHI
 SUZAKI MAKOTO
 OKINO SUSUMU
 HONJO SHINTARO

(54) PURIFICATION OF GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas purifying method capable of completely treating the whole amount of recovered ammonia in a gas purification facility without discharging excess gas to the outside of the system, in a gas purifying method for carrying out wet removing treatment of impurities containing a sulfur compound and ammonia in gasified gas.

SOLUTION: Ammonia C6 recovered from a cleaning solution is distributed and poured to gas inlet side and gas outlet side of a combustion furnace 41 of a regenerated gas H1 and further, as necessary, an oxygen-containing gas J1 for combustion is poured to the gas inlet side and the ammonia is burned together with a sulfur compound in the combustion furnace to carry out oxidative decomposition of ammonia and a discharge gas H2 into which the ammonia is poured on the gas outlet side of the combustion furnace is introduced into an ammonia catalytic reduction type NOx removal equipment 42 in high temperature state to carry out denitration treatment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290668

(P2000-290668A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000. 10. 17)

| (51)IntCl. ⁷ | 識別記号 | FI | 特許出願公開番号(参考) |
|-------------------------|------|------------|--------------|
| C10K 1/10 | | C10K 1/10 | 4D002 |
| B01D 53/14 | | B01D 53/14 | C 4D020 |
| 53/18 | | 53/18 | C 4D048 |
| 53/34 | ZAB | C10J 3/46 | J 4H060 |
| 53/50 | | C10K 1/14 | |

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-103500

(22)出願日 平成11年4月12日(1999. 4. 12)

(71)出願人 00006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 多谷 淳

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72)発明者 洲崎 誠

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

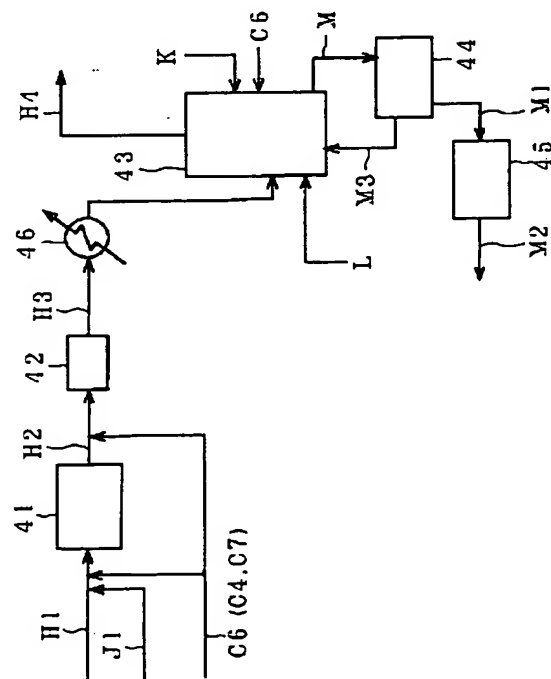
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス精製方法

(57)【要約】

【課題】 ガス化ガス中の硫黄化合物やアンモニアを含む不純物を湿式除去処理するガス精製方法であって、回収したアンモニアの全量をガス精製設備内において完全に処理でき、余剰アンモニアを系外に排出しないガス精製方法を提供する。

【解決手段】 洗浄液中から回収したアンモニアC6を、再生ガスH1の燃焼炉41のガス入口側とガス出口側とに分配して注入し、さらに前記ガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスJ1も注入して、前記アンモニアを燃焼炉において硫黄化合物とともに燃焼させて酸化分解するとともに、燃焼炉のガス出口側において前記アンモニアが注入された排ガスH2を、高温状態のままアンモニア接触還元式脱硝装置42に導入して脱硝処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去した後、前記生成ガスを硫黄化合物の吸収液と気液接触させて前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去する一方で、硫黄化合物を吸収した前記吸収液に熱を加えて再生し、この再生において発生する硫黄化合物を含む再生ガスを燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物を含む排ガスに転換し、さらに、この排ガス中の硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、

前記洗浄液中から回収したアンモニアを、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側とに分配して注入し、さらに前記燃焼炉のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、前記燃焼炉のガス入口側に注入したアンモニアを前記燃焼炉において前記硫黄化合物とともに燃焼させて酸化分解するとともに、前記燃焼炉のガス出口側において前記アンモニアが注入された前記排ガスを、前記排ガス浄化処理の前に高温状態のままでアンモニア接触還元式脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、

前記排ガス浄化処理後の排ガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とするガス精製方法。

【請求項 2】 前記脱硝処理後の排ガス中のアンモニア濃度が、前記脱硝処理後の排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする請求項 1 記載のガス精製方法。

【請求項 3】 炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去した後、前記生成ガスを硫黄化合物の吸収液と気液接触させて前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去する一方で、硫黄化合物を吸収した前記吸収液に熱を加えて再生し、この再生において発生する硫黄化合物を含む再生ガスを燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物を含む排ガスに転換し、さらに、この排ガス中の硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、

前記燃焼炉の熱でガスを加熱して排出する熱交換器と、アンモニアを窒素及び窒素酸化物に分解するアンモニア分解触媒が装填され前記熱交換器から排出された加熱後のガスが導入されるアンモニア分解装置と、アンモニア接触還元式脱硝用の触媒が装填され前記アンモニア分解装置から排出されたガスが高温状態のまま導入される脱硝装置とを、前記再生ガス及び前記排ガスが流れる第 1 ガスラインとは別個の第 2 ガスライン上に設置し、前記洗浄液中から回収したアンモニアを、前記第 2 ガスライン上における前記熱交換器のガス入口側と前記アン

モニア分解装置のガス出口側とに分配して注入し、さらに前記熱交換器のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、前記熱交換器のガス入口側に注入したアンモニアを前記燃焼炉の熱で燃焼させ、さらに前記アンモニア分解装置に導入して酸化分解するとともに、前記アンモニア分解装置から排出され前記アンモニアが注入されたガスを、高温状態のままで前記脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、前記脱硝処理後のガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、前記熱交換器のガス入口側と前記アンモニア分解装置のガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とするガス精製方法。

【請求項 4】 前記アンモニアを、前記第 1 ガスラインにおける前記燃焼炉のガス出口側にも分配して注入し、前記燃焼炉のガス出口側における前記排ガス中のアンモニア濃度が、同排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、前記燃焼炉のガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする請求項 3 記載のガス精製方法。

【請求項 5】 前記燃焼炉として蓄熱式熱交換燃焼炉を採用し、前記燃焼炉に導入されるガス中の窒素(N₂)が酸化されてなる窒素酸化物が生じない低い温度範囲で、前記再生ガスを燃焼させることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のガス精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭ガス化プロセス等の生成ガスの精製方法に係わり、詳しくは、生成ガス中の硫黄化合物やアンモニアを含む不純物を湿式除去処理するガス精製方法であって、除去回収したアンモニアをガス精製設備内において完全に処理し、余剰アンモニアを発生させないガス精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇、価格の高騰から、燃料の多様化が叫ばれ、石炭や重質油の利用技術開発が進められており、その一つとして、石炭や重質油をガス化して発電燃料や合成原料とする技術が注目されている。また、ガス化ガスによる発電は、石炭や石油による従来の火力発電に比較して効率が良いので、有限な資源の有効利用の点からも注目されている。しかし、このガス化生成ガスには、数 100～数 1000 ppm の硫黄化合物（硫化水素等）が含まれ、これは公害防止のため、或いは後流機器（例えばガスタービン等）の腐食防止等のため、除去する必要がある。この除去方法としては、例えば特開平 7-48584 号公報に示されるように、ガスを吸収液に気液接触させる湿式のガス精製方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の

ガス精製方法では、生成ガスに含まれる塩化水素(HCl)やアンモニア(NH₃)等の不純物については特に考慮されておらず、改善が望まれていた。すなわち、一般に石炭ガス化プロセス等の生成ガスには、例えば100～1500ppm程度のアンモニアと、例えば100ppm程度の塩化水素が含有されるので、さらなるクリーン化のためにはこれらを除去する必要がある。

【0004】なお、このうち塩化水素は、強酸であってステンレス材に対しても腐食性があり、設備材料を保護する観点から特になるべく前流側で除去する必要があるとともに、生成ガスがガスタービン等で燃焼してなる排煙中に含有されるかたちで大気中に排出される塩素化合物の量を低減するためにも除去する必要がある。また、アンモニアは、一般にアミン化合物よりなる吸収液(アルカリ性)を用いた脱硫塔における気液接触処理ではほとんど除去されず、ガスタービン等で燃焼して有害な窒素酸化物となり、ガスタービン等の後流側に一般的に設けられる脱硝装置の負荷を増大させるので問題であった。

【0005】そして、これら不純物を除去する方法としては、脱硫塔とは別個の洗浄塔において生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄し、洗浄液中にこれら有害物を溶解させて吸収除去する方法が考えられる。しかしこの場合には、上記不純物の蓄積を防止するために、上記洗浄液の一部を排水する必要があり、その後処理が問題となる。すなわち、上記洗浄塔からの排水は、塩化水素やアンモニアの他に、重金属、硫化水素、硫化カルボニル(COS)等の多種の有害物を微量に含むため、従来の一般的な排水処理により放流する方法では、設備コストが多大なものとなるので、この点改善が望まれていた。

【0006】そこで出願人は、特願平9-169545号及び特願平10-164429号により、上記洗浄塔からの排水を放流しないで処理する方法を提案している。これは、上記洗浄塔における洗浄液の一部を抜き出してpHを中性付近に調整するpH調整工程と、このpH調整工程を経た前記洗浄液の一部を蒸発缶で蒸発させ、この蒸発缶から出た蒸発ガスを凝縮させることにより前記生成ガス中のアンモニアをアンモニア水又はアンモニア含有ガス(オフガス)として回収するとともに、前記蒸発缶に残留した前記生成ガス中の不純物を固形分として排出する蒸発工程とよりなるものである。そしてこの方法では、回収したアンモニア(アンモニア水又はアンモニア含有ガス)を、亜硫酸ガス吸収率の向上のために亜硫酸ガスの吸収塔に適量だけ供給したり、ガスタービン後流や再生ガスの燃焼炉後流での排煙中に元来存在する窒素酸化物の脱硝処理用にそのために必要な必要量を適宜供給したりして、再利用する構成となっていた。

【0007】しかし、実際の石炭ガス化発電プラント等では、亜硫酸ガスの吸収塔に供給して吸収助剤として再

利用したり、脱硝処理用に再利用できるアンモニアの量は、生成ガス中から除去されて回収されるアンモニアの量よりも少なく、商品として売却することが困難な純度の低いアンモニアが、相当量余剰に発生するという問題があった。なお出願人は、上記出願(特願平10-164429号)において、再利用しきれない余剰のアンモニアをガス化炉に戻して処理することを提案しているが、この方法では、ガス精製設備内において全てのアンモニアを処理したいという要求が生じた場合に対応できないという問題がある。

【0008】そこで本発明は、ガス化による生成ガス中の硫黄化合物やアンモニアを含む不純物を湿式除去処理するガス精製方法であって、除去回収したアンモニアの全量をガス精製設備内において完全に処理でき、余剰アンモニアを系外に排出する必要のないガス精製方法に関する。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載のガス精製方法は、炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不純物を吸収除去した後、前記生成ガスを硫黄化合物の吸収液と気液接触させて前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去する一方で、硫黄化合物を吸収した前記吸収液に熱を加えて再生し、この再生において発生する硫黄化合物を含む再生ガスを燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物を含む排ガスに転換し、さらに、この排ガス中の硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、前記洗浄液中から回収したアンモニアを、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側とに分配して注入し、さらに前記燃焼炉のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、前記燃焼炉のガス入口側に注入したアンモニアを前記燃焼炉において前記硫黄化合物とともに燃焼させて酸化分解するとともに、前記燃焼炉のガス出口側において前記アンモニアが注入された前記排ガスを、前記排ガス浄化処理の前に高温状態のままでアンモニア接触還元式脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、前記排ガス浄化処理後の排ガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする。

【0010】また、請求項2記載のガス精製方法は、前記脱硝処理後の排ガス中のアンモニア濃度が、前記脱硝処理後の排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、前記燃焼炉のガス入口側とガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする。

【0011】また、請求項3記載のガス精製方法は、炭素含有燃料のガス化によって得られる生成ガスを洗浄液に気液接触させて前記生成ガス中のアンモニアを含む不

純物を吸収除去した後、前記生成ガスを硫黄化合物の吸収液と気液接触させて前記生成ガス中に含まれる硫黄化合物を吸収除去する一方で、硫黄化合物を吸収した前記吸収液に熱を加えて再生し、この再生において発生する硫黄化合物を含む再生ガスを燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物を含む排ガスに転換し、さらに、この排ガス中の硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、前記燃焼炉の熱でガスを加熱して排出する熱交換器と、アンモニアを窒素及び窒素酸化物に分解するアンモニア分解触媒が装填され前記熱交換器から排出された加熱後のガスが導入されるアンモニア分解装置と、アンモニア接触還元式脱硝用の触媒が装填され前記アンモニア分解装置から排出されたガスが高温状態のまま導入される脱硝装置とを、前記再生ガス及び前記排ガスが流れる第1ガスラインとは別個の第2ガスライン上に設置し、前記洗浄液中から回収したアンモニアを、前記第2ガスライン上における前記熱交換器のガス入口側と前記アンモニア分解装置のガス出口側とに分配して注入し、さらに前記熱交換器のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、前記熱交換器のガス入口側に注入したアンモニアを前記燃焼炉の熱で燃焼させ、さらに前記アンモニア分解装置に導入して酸化分解するとともに、前記アンモニア分解装置から排出され前記アンモニアが注入されたガスを、高温状態のまま前記脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、前記脱硝処理後のガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、前記熱交換器のガス入口側と前記アンモニア分解装置のガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする。

【0012】また、請求項4記載のガス精製方法は、前記アンモニアを、前記第1ガスラインにおける前記燃焼炉のガス出口側にも分配して注入し、前記燃焼炉のガス出口側における前記排ガス中のアンモニア濃度が、同排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、前記燃焼炉のガス出口側への前記アンモニアの分配注入量を設定することを特徴とする。

【0013】また、請求項5記載のガス精製方法は、前記燃焼炉として蓄熱式熱交換燃焼炉を採用し、前記燃焼炉に導入されるガス中の窒素(N₂)が酸化されてなる窒素酸化物が生じない低い温度範囲で、前記再生ガスを燃焼させることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。

(第1例) 図1は、本発明のガス精製方法の一例を実施する装置における主にガス洗浄部及び脱硫部の構成を示す図であり、図2は同装置における再生ガス燃焼部(アンモニア処理部)及び排ガス浄化処理部の構成を示す図であり、図3は同装置における洗浄液排水処理部の構成を示す図であり、図4、5は再生ガスを燃焼させるため

の燃焼炉を説明する図である。

【0015】まず、図1により、ガス洗浄部及び脱硫部の構成及び動作について説明する。図示省略したガス化炉では、例えば石炭が空気をガス化剤としてガス化され、一酸化炭素及び水素を主成分とした生成ガスが発生する。このように石炭を原料とし空気をガス化剤となる生成ガスには、通常、1000~1500ppm程度の硫化水素(硫黄化合物)と、1000~1500ppm程度のアンモニアと、100ppm程度の塩化水素が含有されている。また生成ガスA1は、炉出口直後においては通常1000℃~2000℃であるが、通常炉出口側に設けられたスチームヒータ(図示省略)により熱回収されて例えば350℃程度に冷却され、その圧力は例えば26atm程度である。

【0016】上記生成ガスは、まず、サイクロンやポラスフィルタなどよりなる除塵手段(図示省略)に導入されて粉塵を分離除去された後、生成ガスA1として熱交換器4に導入される。この熱交換器4では、ガスA1の熱により精製後のガスA4が加熱され、逆にガスA1は熱を奪われて冷却されて、この場合ガスA2として導出される。なお、例えばこの熱交換器4の後流には、生成ガス中に僅かに含有される硫化カルボニルを硫化水素に変換する触媒が装填された変換器を設置してもよい。また、この変換器を設置する場合には、この変換器の温度最適化のために、この変換器の後流にも熱交換器を設けて、変換器から導出された生成ガスの熱によって精製後のガスA4を熱交換器4の前に加熱する構成でもよい。

【0017】次に、熱交換器4の後流には、生成ガスA2を後述の脱硫塔21に導入する前に、洗浄液Bに気液接触させる洗浄塔7が設置されている。洗浄塔7は、この場合いわゆる充填式の気液接触塔であり、塔底部に貯留された水を主成分とする洗浄液Bが循環ポンプ8により吸上げられて、塔上部のスプレーパイプ9から噴射され、ガスA2と気液接触しつつ充填材10を経由して流下して再び塔底部に戻って循環する構成となっている。また洗浄塔7は、この場合いわゆる向流式のものであり、塔下部から導入されたガスA2が、流下する洗浄液Bに対向して塔内を上昇し、洗浄液Bとの気液接触により塩化水素やアンモニア等の不純物を除去された後、塔頂部から洗浄後のガスA3として排出される。

【0018】ここで、洗浄液Bの一部は、この場合循環ポンプ8の吐出側から分岐する流路により抜き出され、排水Cとして排出されるようになっている。また、洗浄液Bの循環経路のいずれかには、排水Cとして或いはガス中に含まれて持去られる分を補う量の補給水Dが適宜供給可能となっている。また、洗浄塔7の塔上部には、ガス中のミストを分離除去するミストエリミネータ11が設けられ、後流側に流出するいわゆる同伴ミストの量が低く抑えられる構成となっている。そして、洗浄塔7

の後流には脱硫塔 21 が設けられ、生成ガス中の硫黄化合物のほとんどを占める硫化水素が、洗浄後のガス A3 から吸収除去されるようになっており、この硫化水素を吸収した吸収液が順次再生塔 22 において再生されて循環使用されるようになっている。

【0019】脱硫塔 21 は、前述の洗浄塔 7 と同様な気液接触塔であり、再生塔 22 の塔底部に貯留された硫化水素の吸収液 F（通常は、アミン吸収液）が循環ポンプ 23 により吸上げられて、吸収液熱交換器 24 で冷却された後、塔上部のスプレーパイプ 25 から噴射され、ガス A3 と気液接触しつつ充填材 26 を経由して流下する構成となっている。また、吸収液 F と気液接触して硫化水素を除去されたガス A3 は、ミストエリミネータ 27 により同伴ミストを除去された後、この脱硫塔 21 の塔頂部からガス A4 として排出され、前述の熱交換器 4 により加熱されて精製後の生成ガス A5 となる。なお、精製後の生成ガス A5 の圧力は例えば 25.5 at a 程度、その温度は 300℃程度となり、またその硫黄分濃度は 10 ppm 以下となる。

【0020】一方、再生塔 22 は、脱硫塔 21 の塔底部に貯留された吸収液 F が循環ポンプ 28 により吸上げられて、吸収液熱交換器 24 で加熱された後、塔上部のスプレーパイプ 29 から噴射され、塔内を上昇する吸収液 F の蒸気や吸収成分（オフガス）と接触しつつ充填材 30 を経由して流下する構成となっている。この再生塔 22 の塔底部の吸収液 F は、リボイラ 31 において水蒸気 G により加熱され、これにより吸収成分である硫化水素がこの再生塔 22 においてガス側に放散されるようになっている。そして、この硫化水素を含むオフガス（再生ガス）は、ミストエリミネータ 32 においてミストを除去された後、再生塔 22 の頂部に設けられた還流部（図示略）を経てより高濃度に硫化水素を含むオフガス H1 として、後述の再生ガス燃焼部に送られる。

【0021】そして、生成ガス A1 が本ガス精製装置により精製処理された後の生成ガス A5 は、例えばガスタービン 12 に送られ、この場合石炭ガス化複合発電のタービン燃料として使用される構成となっている。なお、図 1 において符号 13 で示すものは、ガスタービン 12 で前記生成ガス A5 が燃焼してなる排ガス A6 中の窒素酸化物を分解処理するために必要に応じて設けられる脱硝装置であり、符号 14 で示すものは、この脱硝装置 13 の前後に配設されて排ガス A6 から熱回収し、複合発電のための蒸気タービン（図示省略）に供給される蒸気を生成又は加熱するための廃熱ボイラである。

【0022】ここで脱硝装置 13 は、例えばバナジウム、タングステン、又はモリブデンを活性成分とした酸化チタン系の触媒を用いて、アンモニア接触還元法により窒素酸化物を分解することによって脱硝処理するもので、従来この脱硝装置 13 或いはその前流では、脱硝当量に見合った量のアンモニアが系外から供給され排煙中

に注入されていたが、本例では、後述する如く系内で回収されたアンモニア水 C6 が、供給される構成となっている。このため、上記脱硝処理のためのアンモニアを購入する必要がなく、その分運転コストが低減できる。なお、脱硝当量に見合ったアンモニアの量とは、理論的には窒素酸化物と等モルの量であるが、十分な脱硝処理を行うためには、実際には多少過剰に投入する必要がある。

【0023】また、前述の洗浄塔 7 における吸収除去によって生成ガス A5 にはアンモニアはほとんど含有されていないため、ガスタービン 12 で燃料中のアンモニアが燃焼することにより生じる窒素酸化物（いわゆる、フューエルノックス）はほとんどなく、排ガス A6 中の窒素酸化物はガスタービン 12 に供給された燃焼用空気に含有される窒素（N₂）の酸化により生じた窒素酸化物（いわゆる、サーマルノックス）がほとんどとなる。したがって、本例では窒素酸化物の全体量が従来よりも低減されており、少なくともこの脱硝装置 13 の容量低減が実現できる。なお、ガスタービン 12 の燃焼状態の改善などによりサーマルノックスの発生が抑制される場合や、要求される窒素酸化物の排出濃度などによっては、この脱硝装置 13 を削除することも可能となる。またなお、脱硝装置 13 が廃熱ボイラ 14 に挟まれた構成となっているのは、脱硝装置 13 における排ガス温度を上記脱硝処理に好ましい温度に設定するためである。

【0024】次に、再生ガス燃焼部（アンモニア処理部）及び排ガス浄化処理部について、図 2 により説明する。本例の再生ガス燃焼部は、オフガス H1（再生ガス）を空気 J1 とともに導入して燃焼させる燃焼炉 41 と、この燃焼炉 41 から排出される排ガス H2（燃焼ガス）が導入される脱硝装置 42 とよりなる。そしてここでは、回収したアンモニア（後述のアンモニア水 C6、或いは後述のオフガス C4、C7）の余剰分が、燃焼炉 41 のガス入口側と、燃焼炉 41 のガス出口側（即ち、脱硝装置 42 のガス入口側）とに分配して注入される構成となっている。なお、アンモニア水 C6 を注入するためには、場合によってはガス中にこのアンモニア水 C6 を噴霧して分散させるノズル等が必要になるが、ここでは図示を省略している。また、ガス中に注入されたアンモニア水 C6 を構成する水分は、ガス自体の熱や燃焼炉 41 の燃焼熱で瞬時に蒸発するので、アンモニア含有ガスとして注入した場合と注入後のガスの状態はほぼ同じである。

【0025】ここで、脱硝装置 42 は、前述の脱硝装置 13 と同様のもので、アンモニア接触還元法により、窒素酸化物を窒素と水に分解する装置である。また燃焼炉 41 としては、この場合蓄熱式熱交換燃焼炉が使用されている。即ち燃焼炉 41 は、図 4 に示すように、炉本体 70 とその付帯機器や配管ラインよりなる。炉本体 70 は、燃焼室 71 と、この燃焼室 71 に並列状態に連通し

それぞれセラミック製の蓄熱体 72 が装填された三つの熱交換流路 73a, 73b, 73c とを備え、燃焼室 71 の上部にはバーナ 74 が設けられている。ここでバーナ 74 は、始動時に補助燃料 N (例えば、LPG) とこれを燃やす空気 J2 が供給され、始動時のみ燃焼室 71 内において補助燃料 N を燃焼させるものである。なおこの炉本体 70 としては、具体的には、例えば中外炉工業株式会社製の RTO 蓄熱式脱臭装置 (型式 RI-3) の燃焼炉が使用できる。

【0026】付帯機器や配管ラインとしては、再生ガス H1 と空気 J1 とアンモニア (アンモニア水 C6 等) を混合させる混合器 81 と、この混合器 81 により混合された処理ガス P がファン 82 により送り込まれる導入ライン 83 と、パージガス Q が送り込まれるパージライン 84 と、燃焼後の排ガス H2 を排気するための排気ライン 85 とが備えられている。また、導入ライン 83, パージライン 84 及び排気ライン 85 と、各熱交換流路 73a, 73b, 73c との間には、開閉バルブ 91a ~ 91c, 92a ~ 92c, 93a ~ 93c がそれぞれ設けられている。なお、この場合パージライン 84 には、排ガス H2 の一部が図示省略したファンによって送り込まれ、この排ガス H2 の一部がパージガス Q として利用されるようになっている。

【0027】そして、各開閉バルブ 91a ~ 91c, 92a ~ 92c, 93a ~ 93c は、図示省略したコントローラにより所定のシーケンス又はプログラムに従って制御され、図 5 に示すような運転が実行されるように作動する。なお図 5 では、各開閉バルブのうち、閉じているバルブを黒色で塗り潰して図示しており、開動しているバルブを白抜きで図示している。即ち、燃焼炉 41 では、各開閉バルブの作動状態が切換えられることにより、図 5 の (a), (b), (c) で示す動作状態が、それぞれ例えば 60 ~ 70 秒の間隔で順次繰返される。そして、始動時から燃焼室 71 内の温度が設定温度である 1000℃ に到達し安定するまでの時間だけは、燃焼室 71 の上部にバーナ 74 から LPG と空気の混合ガスが吹込まれ火炎 74a が形成される。これにより、三つ設けられた蓄熱体 72 のうちいずれか特定の蓄熱体 72 に排煙 H2 を接触させて当該特定の蓄熱体 72 を加熱すると同時に、他の蓄熱体 72 に燃焼前の処理ガス P を接触させて処理ガス P を加熱する操作が、順次蓄熱体 72 を切換えつつ連続されることになり、結局、蓄熱体 72 を媒体として排煙 H2 から回収した熱で処理ガス P を連続的に加熱して、燃焼室 71 内では処理ガス P に含まれる硫化水素とアンモニアの 1000℃ 程度での燃焼が継続できる。

【0028】さらに説明すれば、例えば燃焼排ガスの熱で処理ガスを加熱する単なる熱交換器を有するいわゆる熱交付き燃焼炉が考えられるが、熱交換材料 (チューブや管板など) が燃焼排ガスで加熱されつつ処理ガスで冷

却されるため、約 1000℃ から常温までの高温と低温の温度差の大きなものに耐える高級材料を必要とし、実用性のあるものは見当たらない。一方、このような蓄熱式の熱交換機能を備えた燃焼炉であると、熱媒体である蓄熱体の加熱と冷却 (熱回収) が独立して行なわれるため、熱媒体である蓄熱体の僅か 100℃ ~ 150℃ 位の温度変化幅において、ガスの入口 (加熱前) と出口 (加熱後) の温度差を 700℃ 程度と格段に大きくできる。このため、熱効率が格段に高くなり、定常状態においては、LPG 等の補助燃料 N 及びそのための空気 J2 を投入することなく、1000℃ 程度の適温での燃焼が連続的に実現できる。

【0029】なお、燃焼室 71 から排ガスの一部を抜き取って排ガス H2 に混合するラインと、このラインの途上に設けられ前記排ガスの一部から熱回収してボイラ給水を加熱する廃熱ボイラ (熱交換器) を設けて、余剰な熱エネルギーを有効利用するとともに、燃焼室 71 の燃焼温度を最適値に安定的に調整するようにしてもよい。即ち、補助燃料 N の投入を停止した定常状態においては、燃焼室 71 内の燃焼温度は、なんら操作しなければ再生ガス H1 の流量変動等により変動するが、例えばこのような変動を考慮した場合の燃焼温度が最低でも 1000℃ になるように設定しておき、1000℃ を過度に上回った場合には、例えば上記廃熱ボイラによる熱回収量を排煙の流量操作等によりその分増加させることにより、蓄熱体の加熱温度の増加を抑制して 1000℃ 近傍に保持するようにすればよい。このようにすれば、燃焼温度 1000℃ 程度という条件を安定的に保持できる。

【0030】そして、この燃焼炉 41 における燃焼において、燃焼温度が 1000℃ 程度に保持されることは、いわゆるサーマルノックスがほとんど発生しない低温範囲に維持されることになり、この燃焼で発生して排ガス H2 中に含有される窒素酸化物のほとんどは、注入されたアンモニアが燃焼してなる窒素酸化物となる。また一方で、燃焼温度が 1000℃ 程度に保持されることは、硫化水素の燃焼による三酸化硫黄 (SO_3) の発生がほぼ最低量に抑制される高温範囲に維持されることにもなる。即ち、発明者らの研究によれば、三酸化硫黄の発生量の低下は燃焼温度が高くなるにつれ横違いとなり 1000℃ 以上ではほとんど変化しなくなる。そしてこの傾向は、硫化水素の濃度変化等にかかわらず同様である。なお三酸化硫黄は、そのまま放置すれば、ガス中に僅かに残留したアンモニアと結合することによって、スケールになり易く腐食性強い酸性硫酸 (NH_4HSO_4) となったり、或いは硫酸露点の特性に従って、後述の熱交換器 46 等の冷却によってやはり腐食性が強くスケール発生の要因となる硫酸ミストになる。また、この三酸化硫黄が凝縮してなる硫酸ミストは、通常サブミクロン粒子であるため、後述の脱硫装置 (反応器 43) では捕集できず、排ガス H4 中に含まれて大気放出されてしま

う。

【0031】そこで本例では、脱硝装置42における脱硝処理に必要な量に加えて、燃焼ガスH2中の三酸化硫黄を中和して無害で捕集容易な硫酸 $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ とする分も含む量のアンモニアが、燃焼ガスH2中に注入されるようになっており、しかもこのアンモニアとしては、後述する如く系内で回収されたアンモニア水C6などが図2に示す如く分配されて供給される構成となっている。なお上記アンモニアは、脱硝装置42内においてガス中に注入してもよい。またこの場合、ガス中に生成した硫酸は比較的大径な粒子であるため、他の不純物とともに後述の脱硫装置（反応器43）における吸収液K中にほとんど捕集され、例えば副生される石膏中に含有されて処理されることになるが、この場合でもこの硫酸の量は石膏分に比較して僅かであるため石膏品質上ほとんどの場合問題にならない。

【0032】次に、排ガス浄化処理部は、脱硝装置42から導出される排ガスH3から亜硫酸ガス (SO_2) を吸収除去して無害な排ガスH4として排出するとともに、石膏を副生する湿式石灰石膏法の脱硫装置よりなる。この脱硫装置は、硫化水素が燃焼してなる亜硫酸ガスを高濃度を含む排ガスH3を、内部に供給された吸収液K（カルシウム化合物含有スラリー）と気液接触させて排出する反応器43と、この反応器43内のスラリー中に酸化用空気Lを多数の微細気泡として吹込む空気供給手段（図示略）と、反応器43から抜き出されたスラリーM（石膏スラリー）を固液分離する遠心分離機等の固液分離手段44と、この固液分離手段44により得られた固形分M1（二水石膏の石膏ケーキ）を120℃～150℃程度まで加熱して半水石膏M2とする燃焼炉等の石膏加熱装置45とを備える。

【0033】なお、図2において符号46で示すものは、燃焼ガスH3から熱回収する熱交換器（例えば、ガスガスヒータの熱回収部）であり、ここで回収された熱により図示省略した熱交換器（例えば、ガスガスヒータの再加熱部）によって排ガスH4が大気放出に好ましい温度に加熱される。また、固液分離手段44における固液分離により生成した分離水M3は、反応器43内のスラリーを構成する水分として、この場合反応器43内に直接戻されている。ここで反応器43は、具体的には、例えば塔底部に酸化用空気Lが吹込まれるスラリータンクを有し、排ガスH3が流通する塔上部に、スラリータンク内のスラリーが噴射される充填式、スプレー式、又は液柱式等の気液接触部を備えた、スラリー循環式のいわゆる吸収塔により構成できる。或いはこの反応器43は、タンク内のスラリー中に酸化用空気Lと排ガスH3の両者が吹込まれ、亜硫酸ガスの吸収と酸化が全てタンク内で行われるいわゆるバブリング方式のものであってもよい。いずれにしろ反応器43では、周知の反応が進行して、亜硫酸ガスが吸収されて二水石膏が生成される。

【0034】なお、反応器43に供給される吸収液Kは、例えば石灰石 (CaCO_3) 等のカルシウム化合物が図示省略したスラリータンクにおいて、工業用水等又は後述のアンモニア水C6と攪拌混合されてなるものであるが、カルシウム化合物は、微細化した固形状のまま直接反応器43に供給するようにしてもよいことはいうまでもない。また、石膏加熱装置45を削除して、固液分離手段44で得られた二水石膏の固形分M1をそのまま副産品として利用することもできる。

【0035】また、反応器43内のスラリーを構成する水分は、排ガスH4や固形分M1により持去られて放置すれば通常減少してゆくの、補給する必要がある。この補給のための水分は、例えば上記吸収液Kの水分として間接的に補給してもよいし、反応器43に直接供給してもよい。そして本例では、この補給水の一部又は全部として後述のアンモニア水C6が用いられており、図2の場合には、このアンモニア水C6が直接反応器43に供給されている。なお、このようにアンモニアが注入されて脱硫装置の吸収液K中のアンモニウムイオン濃度が増加すると、亜硫酸ガスの除去率が格段に向上することが分っている。但し、過度にアンモニアを注入すると副産品としての石膏の品質が落ちるので、石膏の所望の品質が保てる範囲内で注入する必要がある。

【0036】次に、洗浄液排水処理部について、図3により説明する。前述の洗浄塔7より排出された排水Cは、まずpH処理槽51で、必要に応じて酸（例えば硫酸）又はアルカリ（例えば水酸化ナトリウム）よりなるpH調整剤Rを加えられ、pHが例えば中性又は弱アルカリ性領域に調整され、その後、排水C1としてポンプ52により蒸発缶53の循環系に導入される構成となっている。蒸発缶53は、排水C1を蒸発処理して濃縮液C2とアンモニアを含む蒸気C3とに分離するもので、この場合、底部の液溜まりの濃縮液C2が循環ポンプ54により吸上げられ、新たに導入された排水C1とともに加熱器55により加熱された後、上部のスプレーパイプ56から噴射されるものである。なお加熱器55は、例えば発電システムにおける蒸気サイクルの一部から抽気された高温高圧蒸気により、循環液をアンモニアがガスとして放散される温度に加熱する熱交換器である。そして、蒸発缶53の循環系から抜き出された濃縮液C2は、蒸発器57に導入されさらなる蒸発処理により、オフガスC4と汚泥C5とに分離される構成となっている。蒸発器57は、図示省略した電気ヒータ等の加熱手段により、底部の液溜まりに導入された濃縮液C2を加熱して蒸発処理するもので、この場合、液溜まりに下部が浸かるように配置された状態で回転するドラム58を備え、このドラム58の周面に付着した液溜まり中の固形分が連続的に送り出されて汚泥C5として排出される構成となっている。

【0037】また、蒸発缶53の頂部から導出されたア

アンモニアを含む蒸気 C 3 は、冷却器 5 9 により凝縮温度まで冷却された後に、凝縮液タンク 6 0 に導入され、アンモニアを含む凝縮水（即ち、アンモニア水 C 6）とオフガス C 7 とに分離される。そして、凝縮液タンク 6 0 の底部に溜まったアンモニア水 C 6 は、ポンプ 6 1 により抜き出されて、反応器 4 3 のスラリーを構成する液分として前述した如く反応器 4 3 に送られるとともに、前述したようにこの場合脱硝装置 1 3 の前流に供給されて、前述の脱硝処理に利用される構成となっている。また、残ったアンモニア水 C 6 やオフガス C 4、C 7 は、前述したように燃焼炉 4 1 の前後に分配注入されて、酸化分解されるか、その後の三酸化硫黄の中和処理に利用される。

【0038】次に、以上のように構成されたガス精製装置において実施されるガス精製方法の要部及びその作用効果について説明する。本例では、上述のように回収されたアンモニアが、アンモニア水 C 6 として各箇所に有効利用されている。即ち、ガスタービン 1 2 の後流における脱硝処理用に注入され、脱硫装置の反応器 4 3 に亜硫酸ガスの吸収助剤として注入され、或いは燃焼炉 4 1 の後流での三酸化硫黄の中和用に注入されている。しかしながら、石炭などのガス化により生成される生成ガス中には、通常このように有効利用できる量を越えるアンモニアが含有されているため、余剰のアンモニアが必ず発生する。これは、燃焼炉 4 1 として窒素酸化物（サーマルノックス）が発生するような仕様のものを使用し、燃焼炉 4 1 の後流で脱硝処理が必要になり、ここにもアンモニア注入が必要になる場合でもそうである。また、例えばアンモニアを微量に含有するオフガス C 4、C 7 を、燃焼炉 4 1 に注入すべき空気の一部として使用し、それによって窒素酸化物（フューエルノックス）が発生して燃焼炉 4 1 の後流での脱硝負荷が微量に上がっても、やはりアンモニア水 C 6 を全部有効利用することはできない。

【0039】そこで本方法では、ガスタービン 1 2 の後流における脱硝処理用に注入し、さらに脱硫装置の反応器 4 3 に亜硫酸ガスの吸収助剤として注入して、残った

アンモニア（この場合、アンモニア水 C 6 及びオフガス C 4、C 7）の全てを、図 2 に示すように燃焼炉 4 1 の入口側と出口側とに分配して注入している。そして、この分配量を調節し、また脱硝装置 4 2 の容量や空気 J 1 の投入量もそれに見合った十分な量とすることで、最終的な排ガス H 3 或いは H 4 中に残留するアンモニアと窒素酸化物の濃度を許容範囲に抑制している。すなわち、燃焼炉 4 1 内にアンモニアを導入して燃焼させると、そのほとんどは、水と窒素になるが、アンモニアの注入量に応じた窒素酸化物（フューエルノックス）が若干量発生し、上述した蓄熱式熱交換燃焼炉のような燃焼炉を使用して燃焼温度を適温（1000℃程度）に維持して窒素酸化物（サーマルノックス）の発生を防止したとしても、燃焼炉の後流での脱硝処理が必要になる（つまり、燃焼炉の入口側に注入した分に応じて燃焼炉の出口側にもアンモニア注入が必要になる）。しかし、この脱硝処理のために燃焼炉の出口側に過剰のアンモニアを注入すると脱硝装置 4 2 以降の排ガス H 3、H 4 中に残留するアンモニア濃度が許容値を越えるため、燃焼炉の出口側に注入すべき好ましいアンモニア量は、結局、燃焼炉の入口側に注入する量に応じてほぼ一義的に決定できる。そこで本方法では、このような考え方で例えば予め最適な分配割合を想定し、残りのアンモニアの全量を燃焼炉 4 1 の入口側と出口側とに分配している。

【0040】しかも本例では、上記最適な分配割合を決定する際に、燃焼炉 4 1 以降の排ガス H 2 中に存在している三酸化硫黄の中和分も考慮している。即ち、燃焼炉後流での脱硝処理に必要なアンモニア量よりも三酸化硫黄の中和分だけ過剰な量のアンモニアが、脱硝装置 4 2 の入口の排ガス H 2 中に含まれるように上記分配割合を設定している。なお、次の表 1 は、燃焼炉 4 1 及び脱硝装置 4 2 よりなるガスラインにおけるガス成分の濃度変化及びガス温度条件の一例（石炭ガス化の場合の具体例）を示したもので、以上のことを数字を挙げて具体的に説明するためのものである。

【0041】

【表 1】

| 項目 | 測定箇所 | 燃焼炉 入口 | 脱硝装置 入口 | 脱硝装置 出口 | 脱硝装置 出口 |
|------------------|------|-----------|------------|------------|------------|
| 温度 | ℃ | 45 | 300 | 300 | 55 |
| H ₂ O | vol% | 1.1 | 9 | 9 | 15.7 |
| H ₂ S | vol% | 3.2 | 0 | 0 | 0 |
| NH ₃ | ppm | 30000 | 340 | 110 | 10 |
| SO ₂ | ppm | 0 | 32000 | 32000 | 13 |
| SO ₃ | ppm | 0 | 50 | 50 | 0 |
| NO _x | ppm | 0 | 240 | 10 | 10 |
| O ₂ | vol% | 16 | 9.2 | 9.2 | 12 |

【0042】この表 1 の場合には、燃焼炉入口のガス中のアンモニア濃度が 30000 ppm となり、燃焼炉出

口のガス中のアンモニア濃度が 340 ppm となるように、残ったアンモニア水 C 6 等が全て燃焼炉入口と出口

に分配されて注入されている。そして、燃焼炉入口側に注入されたアンモニア（この場合、30000ppm）は、燃焼によってそのほとんどが窒素と水に分解されるが、若干量が窒素酸化物となり、そのために、脱硝装置入口（即ち、燃焼炉出口）では、この場合240ppmの窒素酸化物が発生している。なお、この量の窒素酸化物の分解用（即ち、脱硝処理用）としてのアンモニアの当量は、理論的には240ppm（等モル）であり、余裕をみてもこの場合例えば250ppm程度のアンモニアがあればよいが、本例では故意に三酸化硫黄の中和分を過剰に残しておくようにしているため、その分も含めて燃焼炉出口のガス中のアンモニア濃度が340ppmになるようにアンモニア注入の分配量を設定している。即ち、脱硝装置入口では、硫化水素の燃焼によって32000ppmの多量の亜硫酸ガスが発生しており、これに伴って三酸化硫黄が50ppmと少量発生している。そして、三酸化硫黄を中和するには化学量論的にその2倍のモル数のアンモニアが必要になり、この場合、100ppm程度必要になる。そこで、燃焼炉出口側のアンモニア濃度をこの場合340（＝240＋100）ppmとしているのである。

【0043】これによって、表1の場合、脱硝装置42では脱硝処理のための十分な量のアンモニアがガス中に存在しており、しかもガス温度は燃焼後の高温のまま（この場合300℃）とされているため、ガス中の窒素酸化物のほとんど（この場合230ppm分）は触媒作用により効果的にアンモニアと反応して窒素と水になり、脱硝装置42以降の排ガスH3、H4中に残留する窒素酸化物は10ppmと許容範囲内となる。またこの場合、ガス中のアンモニアは、この窒素酸化物との反応によってその分減少し、脱硝装置42の出口側の排ガスH3中では、110ppmとなる。そしてその後、熱交換器46の冷却や反応器43（脱硫装置）での吸収液との接触によってガス温度が低下すると、残りのアンモニアがガス中の三酸化硫黄と反応して硫酸となり、結局、最終的な排ガスH4（脱硫装置出口の排ガス）におけるアンモニア濃度は、10（＝110－100）ppmと、やはり許容範囲内の低い値となる。さらに、三酸化硫黄は、アンモニアとの反応でほとんどが硫酸となって最終的な濃度がほぼゼロになり、また亜硫酸ガスは、脱硝装置における吸収で13ppmとなる。

【0044】したがって、本例のガス精製方法であれば、大気放出される排ガスH4中の各種有害物（硫化水素、アンモニア、窒素酸化物、亜硫酸ガス、三酸化硫黄）の全てが許容範囲内の低い値となり、しかも、回収したアンモニアの一部が有効利用されつつ、残りのアンモニアの全てがガス精製装置内において内部処理されるという優れた効果が得られる。なお、隣接する他の設備などでアンモニアを利用する別の用途があれば、残りのアンモニアをその設備に供給して有効利用すればよい

が、そのような用途もない場合には、従来であれば、例えば微生物を使っためんどろな処理でアンモニアを分解して処理するしかない。しかし、本例のようにアンモニアを燃焼炉の前後に分配して注入する構成であれば、多量のアンモニアが残ってもこれを容易に内部処理できる。

【0045】（第2例）次に、図6によって本発明の第2例を説明する。なお、第1例と同様の構成部分については、説明を省略する。本例では、図6に示すように、再生ガス燃焼部（アンモニア処理部）を以下のように構成している。即ち、燃焼炉41の熱で処理ガスS1（後述するアンモニアと空気J1の混合ガス）を加熱して排出する熱交換器61と、アンモニアを窒素及び窒素酸化物に分解するアンモニア分解触媒が装填され、熱交換器61から排出された加熱後のガスS2が導入されるアンモニア分解装置62と、アンモニア接触還元式脱硝用の触媒が装填されアンモニア分解装置62から排出されたガスS3が高温状態のまま導入される脱硝装置63とを、再生ガスH1及び排ガスH2、H3が流れる第1ガスラインT1とは別個の第2ガスラインT2として設置している。

【0046】ここで、アンモニア分解装置62に装填されるアンモニア分解触媒としては、脱硝負荷を低減する観点からは、窒素酸化物の発生量の低いもの（窒素選択率の高いもの）が好ましく、例えば特開平8-38856号公報に開示されたものが使用できる。即ち、所定の結晶性シリケートを担体とし、活性金属として、白金、パラジウム、ルテニウム、及びインリジウムの中の1種以上を含有する触媒（窒素選択率70%以上）が使用できる。また、熱交換器61としては、例えば図4に一点鎖線で示すように、燃焼炉本体70の燃焼室71内に配置された伝熱管61aと、この伝熱管61a内に空気J1とアンモニア水C6等を混合して導入する混合器61bとよりなるものが使用できる。

【0047】そして本例では、次のようにして、余剰分全てを含むアンモニアを第2ガスラインT2上に注入している。即ち、回収したアンモニア（アンモニア水C6等）を、第2ガスラインT2上における熱交換器61のガス入口側と、アンモニア分解装置62のガス出口側とに分配して注入し、さらに熱交換器61のガス入口側には必要に応じてアンモニア燃焼用の空気J1（酸素含有ガス）も注入して、熱交換器61のガス入口側に注入したアンモニアを燃焼炉41の熱で燃焼させ、さらにアンモニア分解装置62に導入して酸化分解するとともに、アンモニア分解装置62のガス出口側においてアンモニアが注入されたガスS3を、高温状態のまま脱硝装置63に導入して脱硝処理するようにし、脱硝処理後のガスS4中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、熱交換器61のガス入口側とアンモニア分解装置62のガス出口側へのアンモニアの分配注

入量を設定する。

【0048】しかも本例では、アンモニアの一部を、第1ガスラインT1における燃焼炉41のガス出口側にも分配して注入し、燃焼炉41のガス出口側における排ガスH2、H3中のアンモニア濃度が、同排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、このアンモニアの分配量を設定する。なお、次の表2は、熱交

| 測定箇所 項目 | | 熱交換器 入口 | アンモニア分解 装置入口 | アンモニア分解 装置出口 | 脱硝装置 出口 |
|------------------|------|------------|-----------------|-----------------|------------|
| 温度 | ℃ | 45 | 300 | 300 | 300 |
| H ₂ O | vol% | 10 | 14.5 | 14.5 | 14.5 |
| NH ₃ | ppm | 30000 | 500 | 250 | 10 |
| NO _x | ppm | 0 | 200 | 250 | 10 |
| O ₂ | vol% | 16 | 13 | 13 | 13 |

【0050】この表2の場合には、熱交換器61の入口側のガスS1中のアンモニア濃度が30000ppmとなり、アンモニア分解装置62の出口側のガスS3中のアンモニア濃度が250ppmとなるように、残ったアンモニア水C6等が全て、熱交換器61の入口側とアンモニア分解装置62の出口側とに分配されて注入されている。そして、熱交換器61の入口側に注入されたアンモニア（この場合、30000ppm）は、燃焼とアンモニア分解装置62による酸化分解によって、そのほとんどが窒素と水に分解されるが、若干量が窒素酸化物となり、そのために、脱硝装置入口（即ち、アンモニア分解装置出口）では、この場合250ppmの窒素酸化物が発生している。なお、この量の窒素酸化物の分解用

（即ち、脱硝処理用）としてのアンモニアの当量は250ppm（等モル）であり、そのために、アンモニア分解装置62の出口側のアンモニア濃度が250ppmになるようにアンモニア注入の分配量を設定しているが、脱硝効率を重視すれば、若干余裕を持たせてアンモニア濃度を増やしてもよい。また、表2には示していないが、第1ガスラインT1における燃焼炉41の出口側には、前述したように三酸化硫黄が50ppm程度存在しているため、第1例（表1）と同様に、この燃焼炉出口側のアンモニア濃度がこの三酸化硫黄を中和できる程度（例えば110ppm）になるように、燃焼炉41の出口側へのアンモニアの分配量が設定される。

【0051】このような分配量の設定によって、表2の場合、脱硝装置63では脱硝処理のための必要量のアンモニアがガス中に存在しており、しかもガス温度は燃焼後の高温のまま（この場合300℃）とされているため、ガス中の窒素酸化物のほとんど（この場合240ppm分）は触媒作用により効果的にアンモニアと反応して窒素と水になり、脱硝装置63以降の排ガスS4中に残留する窒素酸化物は10ppmと許容範囲内となる。またこの場合、アンモニア分解装置出口側（脱硝装置入口側）のガスS3中のアンモニアは、この窒素酸化物と

換器61、アンモニア分解装置62及び脱硝装置63よりなる第2ガスラインT2におけるガス成分の濃度変化及びガス温度条件の一例（石炭ガス化の場合の具体例）を示したもので、以上のことを数字を挙げて具体的に説明するためのものである。

【0049】

【表2】

の反応によってその分減少し、脱硝装置63の出口側の排ガスS4中では、10ppmとなり、やはり許容範囲内の低い値となる。

【0052】したがって、本例のガス精製方法でも、大気放出される排ガスH4及びS4中の各種有害物（硫化水素、アンモニア、窒素酸化物、亜硫酸ガス、三酸化硫黄）の全てが許容範囲内の低い値となり、しかも、回収したアンモニアの一部が有効利用されつつ、残りのアンモニアの全てがガス精製装置内において内部処理されるという優れた効果が得られる。しかも、本例の場合には、硫黄分を含む再生ガスH1のライン（第1ガスラインT1）とは、別個のライン（第2ガスラインT2）において、余剰アンモニアを分解処理するようにしているので、上述したアンモニア注入量の分配率などの設定や制御が容易であり、大気放出される窒素酸化物やアンモニアの濃度をより信頼性高く許容範囲内に維持できるという特長がある。というのは、例えば第1例の構成では、アンモニアを硫化水素とともに燃焼させるから、硫化水素の燃焼との関係でアンモニアの燃焼状況が複雑になり、燃焼条件も硫化水素を十分燃焼させるための条件が優先されるので、アンモニアの燃焼による窒素酸化物の発生量が比較的安定せず、最適なアンモニアの分配量が割出し難くなる恐れがあるし、またその最適な分配量が硫化水素濃度等の他のパラメータの影響で変動する恐れもある。しかし、本例の場合には、アンモニアを別個に燃焼させているので、このような問題がない。また、脱硝触媒やアンモニア分解触媒は、一般に三酸化硫黄などの硫黄分に弱く、このような不純物の存在により劣化して寿命が短くなるなどの問題点があるが、本例の場合には、硫黄分を処理するガスラインと窒素分を処理するガスラインとを上述の如く分けたので、このような問題も全く生じないという特長もある。

【0053】なお、本発明は上記形態例に限られず各種の態様がありうる。例えば、回収したアンモニアは、上述した形態例（図3）のように、アンモニア水とオフガ

ス（アンモニア含有ガス）とに分けて扱う必要性は必ずしもない。例えば、図3における冷却器59や凝縮液タンク60を削除して、全てオフガスC3或いはC4（アンモニア含有ガス）の状態でアンモニアの有効利用や、本発明の分配注入によるアンモニアの分解処理を行ってもよい。また、ガスタービン後流の脱硝処理や燃焼炉後流の脱硫装置での有効利用に必要な分だけを、アンモニア水C6として凝縮させて使用し、残ったオフガスC7或いはC4の全てを本発明の方法で分配注入して分解処理するようにしてもよい。また、洗浄液の排水からアンモニアとそれ以外の不純物（固形分）を分離する工程において発生したオフガスは、必ずしも本発明の対象のアンモニアとして分解処理する必要はなく、アンモニア濃度等が許容範囲内ならば、そのまま大気放出して廃棄する態様もあり得る。例えば、図3におけるオフガスC4のアンモニア濃度や他の有害物濃度が許容範囲内である場合には、これをそのまま大気放出してもよい。

【0054】また、洗浄塔における生成ガスの洗浄処理における洗浄液には、必要に応じて酸等を投入して、そのpHをアンモニアや塩化水素の吸収に好ましい値に調整するようにしてもよい。また、洗浄処理を実行する洗浄塔を複数設けて、例えば第1洗浄塔で主に塩化水素を第2洗浄塔で主にアンモニアを吸収するといった態様でもよい。また、洗浄液を冷却する冷却器を設けて、その運転温度をアンモニアや塩化水素の吸収に好ましい値に積極的に管理するようにしてもよい。また燃焼炉は、上述した蓄熱式熱交換燃焼炉に限られない。但し、上述したような蓄熱式熱交換燃焼炉を使って燃焼温度が適温

（例えば1000℃程度）に維持されれば、ガス中の窒素（N₂）の酸化による余分な窒素酸化物（サーマルノックス）の発生が防止されるので、その分だけ脱硝装置の負荷が低減できるし、前述したアンモニアの分配注入量の設定や制御もより容易になる効果がある。

【0055】また、硫黄酸化物（主に亜硫酸ガス）を除去するための排ガス浄化処理としては、上述したような石灰石膏法に限られず、例えば亜硫酸ガスの吸収剤としてマグネシウム化合物を使用するいわゆる水マグ法を採用してもよいことはいうまでもない。また、石灰石膏法による脱硫処理を採用せず、排ガスから吸収した硫黄分（主に亜硫酸ガス）から硫黄単体を回収する態様でもよいことはいうまでもない。また脱硫装置の吸収塔形式についても、液柱式吸収塔に限られず、スプレー塔、グリッド充填塔、ガス分散式吸収塔といった各種形式が採用可能であることはいうまでもない。

【0056】またガス化の方式も、例えば酸素をガス化剤とするものでもよい。また、ガスタービンからの排ガスの脱硝処理やそのための脱硝装置は、必ずしも必要ではない。例えば石炭等の性状、或いはガス化炉やガスタービンの方式などによって、排ガスに含有される窒素酸化物の濃度が極めて低い場合には、上記脱硝処理は当然

に必要でない。また、ガス化する原料（炭素含有燃料）は、石炭や石油に限られず、例えば木材や有機系（バイオ）燃料、或いは廃棄物プラスチックなどでもよい。また、本発明の対象となるガス化設備は、ガスタービンを発電用に利用するもの（即ち、ガス化発電設備）に限られず、ガスタービンを例えば駆動用、或いはコンプレッサーなどの用途に利用する設備であってもよい。

【0057】

【発明の効果】請求項1記載のガス精製方法は、ガス化による生成ガスから硫黄化合物とその他不純物（アンモニアや塩化水素等）を湿式法により別個に吸収除去し、硫黄化合物吸収用の吸収液を再生する際に発生する硫黄化合物含有ガス（再生ガス）を燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物含有ガス（排ガス）に変換し、この硫黄酸化物含有ガスから硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、上記不純物除去用の洗浄液中から回収したアンモニアを、燃焼炉のガス入口側とガス出口側とに分配して注入し、さらに燃焼炉のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、燃焼炉のガス入口側に注入したアンモニアを燃焼炉において硫黄化合物とともに燃焼させて酸化分解するとともに、燃焼炉のガス出口側においてアンモニアが注入された排ガスを、排ガス浄化処理の前に高温状態のままアンモニア接触還元式脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、排ガス浄化処理後の排ガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、燃焼炉のガス入口側とガス出口側へのアンモニアの分配注入量を設定する。このため、最終的に大気放出される排ガス中の各種有害物（硫黄化合物、アンモニア、窒素酸化物、硫黄酸化物）の全てが低い値となり、しかも、回収したアンモニアの全てがガス精製装置内において内部処理できるという優れた効果が得られる。

【0058】すなわち、回収したアンモニアの全てが、例えば排ガス浄化処理（主に亜硫酸ガスの吸収処理）における吸収助剤などとして有効利用できず、余剰なアンモニアが生じた場合でも、本発明のように燃焼炉の前後にアンモニアを分配注入し、燃焼炉の後流で脱硝処理する構成であれば、この分配注入の量を全体的に増加させ、脱硝装置の容量を十分なものにしておくことで、この余剰なアンモニアを全て分解処理し、かつ同時に燃焼炉で発生する窒素酸化物を除去できるから、大気放出される排ガスをクリーンなものに維持しつつ、回収したアンモニアを系外に排出する必要も生じない。ちなみに、単に余剰なアンモニアを全て燃焼炉に導入して分解処理する構成では、燃焼炉後流の排ガス中に、導入したアンモニアの一部が酸化されてなる窒素酸化物が発生し、アンモニアの燃焼炉への導入量によっては、燃焼炉後流の排ガス中の窒素酸化物が許容範囲を越えてしまう。しかし本発明では、燃焼炉の入口側に注入する量に応じて燃焼炉の後流側にも過不足なくアンモニアを注入するか

ら、燃焼炉で発生した窒素酸化物がこの燃焼炉の後流側に注入したアンモニアとの触媒反応で効果的に分解除去され、しかもその後にガス中に残留するアンモニアはほとんどなくなる。なお、例えばガス化設備に隣接する他の設備などでアンモニアを利用する別の用途があれば、残りのアンモニアをその設備に供給して有効利用すればよいが、そのような用途もない場合には、従来であれば、例えば微生物を使っためんどろな処理でアンモニアを分解して処理するしかない。しかし、本発明のようにアンモニアを燃焼炉の前後に分配して注入し、燃焼炉の後流で脱硝処理する構成であれば、多量のアンモニアが残ってもこれを容易に内部処理できる。

【0059】また、請求項2記載のガス精製方法のように、脱硝処理後の排ガス中のアンモニア濃度が、脱硝処理後の排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、上記アンモニアの分配注入量を設定した場合には、硫黄酸化物を除去する一般的な排ガス浄化処理（例えば、石灰石膏法湿式脱硫処理）では除去困難な微量な硫黄酸化物（即ち、三酸化硫黄）をも排ガス中から効果的に除去でき、大気放出される排ガスをさらにクリーンにできるという利点がある。というのは、燃焼炉後流での脱硝処理後の排ガス中に三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上のアンモニアが残留していれば、この排ガス中の三酸化硫黄のほとんどは、その後の冷却によってこの残留アンモニアと反応して中和され、無害な硫酸となって排ガス浄化処理において容易に除去できるからである。

【0060】次に、請求項3記載のガス精製方法は、ガス化による生成ガスから硫黄化合物とその他不純物（アンモニアや塩化水素等）を湿式法により別個に吸収除去し、硫黄化合物吸収用の吸収液を再生する際に発生する硫黄化合物含有ガス（再生ガス）を燃焼炉で燃焼させて硫黄酸化物含有ガス（排ガス）に変換し、この硫黄酸化物含有ガスから硫黄酸化物を除去する排ガス浄化処理を行うガス精製方法において、燃焼炉の熱でガスを加熱して排出する熱交換器と、この熱交換器から排出された加熱後のガスが導入されるアンモニア分解装置と、このアンモニア分解装置から排出されたガスが高温状態のまま導入される脱硝装置とを、前記再生ガス及び排ガスが流れる第1ガスラインとは別個の第2ガスライン上に設置し、上記不純物除去用の洗浄液中から回収したアンモニアを、第2ガスライン上における熱交換器のガス入口側とアンモニア分解装置のガス出口側とに分配して注入し、さらに熱交換器のガス入口側には必要に応じて燃焼用の酸素含有ガスも注入して、熱交換器のガス入口側に注入したアンモニアを燃焼炉の熱で燃焼させ、さらにアンモニア分解装置に導入して酸化分解するとともに、アンモニア分解装置から排出されアンモニアが注入されたガスを、高温状態のまま脱硝装置に導入して脱硝処理するようにし、上記第2ガスライン上における脱硝処理

後のガス中のアンモニア濃度及び窒素酸化物濃度が許容範囲内になるように、熱交換器のガス入口側とアンモニア分解装置のガス出口側へのアンモニアの分配注入量を設定する。このため、最終的に大気放出される排ガス中の各種有害物（硫黄化合物、アンモニア、窒素酸化物、硫黄酸化物）の全てが低い値となり、しかも、回収したアンモニアの全てがガス精製装置内において内部処理できるという、請求項1記載の発明と同様の優れた効果が得られる。

【0061】しかも本発明の場合には、再生ガスのライン（第1ガスライン）とは、別個のライン（第2ガスライン）において、余剰アンモニアを分解処理するようにしているので、上述したアンモニアの分配注入量などの設定や制御が容易であり、大気放出される窒素酸化物やアンモニアの濃度をより信頼性高く許容範囲内に維持できるという特長がある。というのは、例えば請求項1記載の構成では、アンモニアを硫化水素とともに燃焼させるから、硫化水素の燃焼との関係でアンモニアの燃焼状況が複雑になり、燃焼条件も硫化水素を十分燃焼させるための条件が優先されるので、アンモニアの燃焼による窒素酸化物の発生量が比較的安定せず、最適なアンモニアの分配量が割出し難くなる恐れがあるし、またその最適な分配量が硫化水素濃度等の他のパラメータの影響で変動する恐れもある。しかし、本発明の場合には、アンモニアを別個に酸化分解しているので、このような問題がない。また、脱硝触媒やアンモニア分解触媒は、一般に三酸化硫黄などの硫黄分に弱く、このような不純物の存在により劣化して寿命が短くなるなどの問題点があるが、本発明の場合には、硫黄分を処理するガスラインと窒素分を処理するガスラインとを上述の如く分けたので、このような問題も全く生じないという特長もある。

【0062】また、請求項4記載のガス精製方法のように、アンモニアを、第1ガスラインにおける燃焼炉のガス出口側にも分配して注入し、燃焼炉のガス出口側における排ガス中のアンモニア濃度が、同排ガス中の三酸化硫黄濃度に対する反応当量以上になるように、燃焼炉のガス出口側へのアンモニアの分配注入量を設定した場合には、請求項2記載の発明と同様に、除去困難な微量な硫黄酸化物（即ち、三酸化硫黄）をも第1ガスライン上の排ガス中から効果的に除去でき、大気放出されるこの排ガスをさらにクリーンにできるという利点がある。

【0063】さらに、請求項5記載のガス精製方法では、燃焼炉として蓄熱式熱交換燃焼炉を採用し、燃焼炉に導入されるガス中の窒素（ N_2 ）が酸化されてなる窒素酸化物（サーマルノックス）が生じない低い温度範囲で、再生ガスを燃焼させる。このため、その分だけ燃焼炉後流の脱硝装置の負荷が低減できるし、前述したアンモニアの分配注入量の設定や制御もより容易になる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例を実施するガス精製装置の洗浄部及び脱硫部を示す図である。

【図2】同装置における再生ガス燃焼部（アンモニア処理部）及び排ガス浄化処理部を示す図である。

【図3】同装置における洗浄液排水処理部の構成を示す図である。

【図4】同装置における燃焼炉を示す図である。

【図5】同装置における燃焼炉の動作を説明する図である。

【図6】本発明の他の例を実施するガス精製装置の再生ガス燃焼部（アンモニア処理部）及び排ガス浄化処理部を示す図である。

【符号の説明】

7 洗浄塔

21 脱硫塔

22 再生塔

41 燃焼炉

42, 63 脱硝装置

61 熱交換器

62 アンモニア分解装置

A1～A5 生成ガス

B 洗浄液

C 排水

C6 アンモニア水

C4, C7 オフガス（アンモニア含有ガス）

F 吸収液（硫化水素吸収用）

H1 再生ガス（第1ガスライン上のガス）

H2, H2, H4 排ガス（第1ガスライン上のガス）

J1 空気（酸素含有ガス）

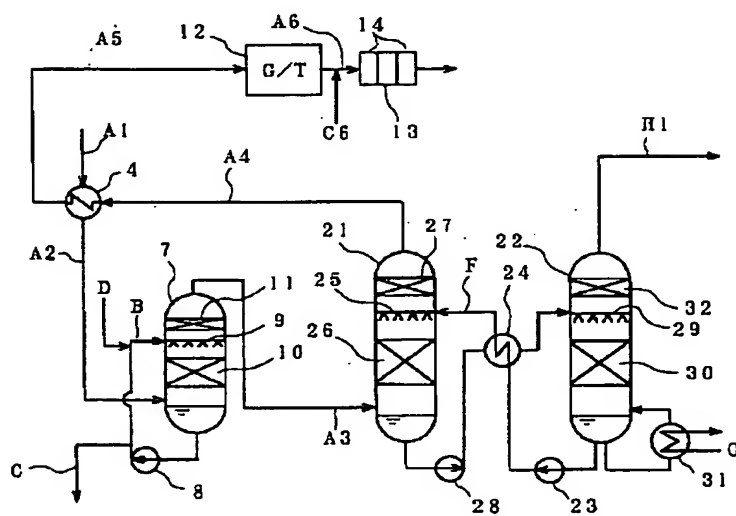
K 吸収液（亜硫酸ガス吸収用）

S1, S2, S3, S4 ガス（第2ガスライン上のガス）

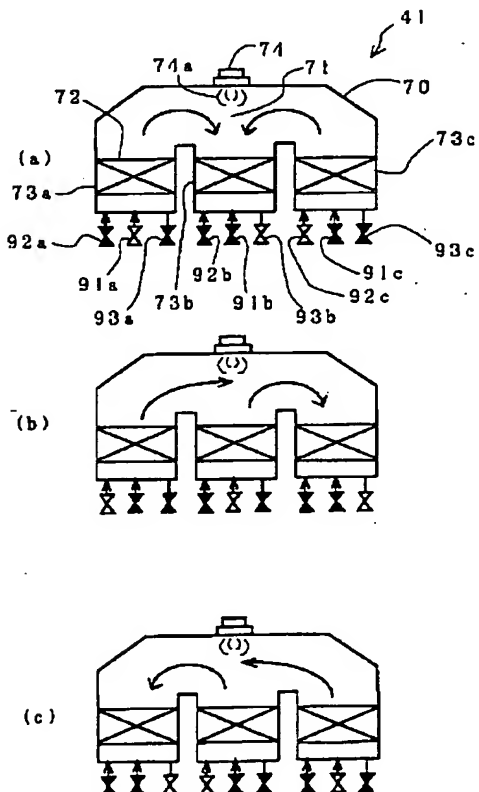
T1 第1ガスライン

T2 第2ガスライン

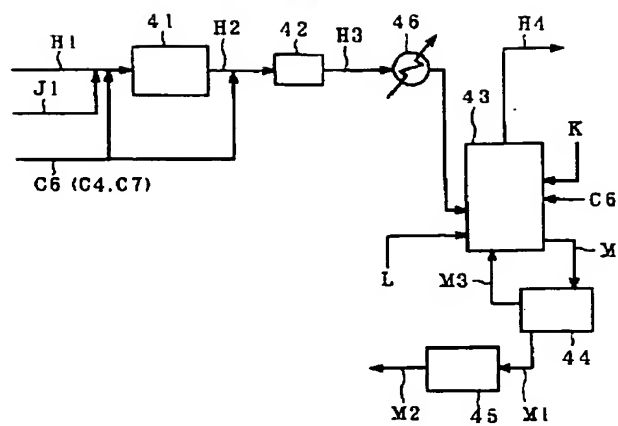
【図1】



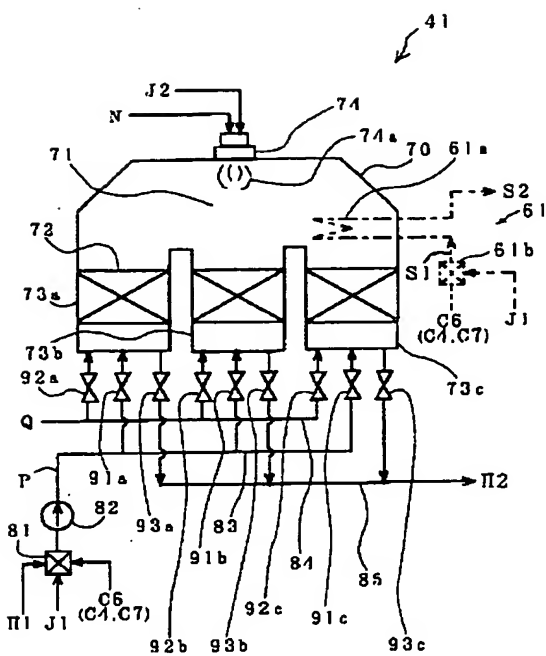
【図5】



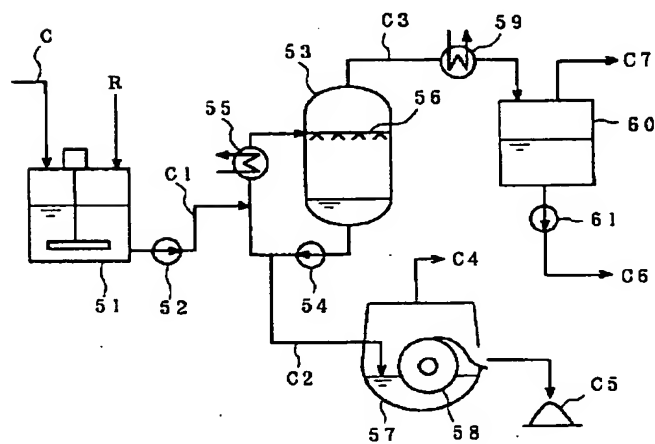
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|---------|
| B 0 1 D | 53/77 | B 0 1 D 53/34 | Z A B |
| | 53/86 | | 1 2 5 E |
| C 1 0 J | 3/46 | 53/36 | E |
| C 1 0 K | 1/14 | | |

(72)発明者 沖野 進
 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号
 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 本城 新太郎
 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号
 三菱重工業株式会社広島研究所内

F ターム(参考) 4D002 AA02 AC10 BA02 CA01 CA07
 CA13 DA05 DA07 DA16 EA06
 EA07 EA12 FA03 FA06 GA01
 GA02 GA03 GB02 GB03 GB06
 HA04 HA08

4D020 AA04 AA10 BB03 BC01 CB08
 CC01 CC05 CC21 CD03 CD10
 DA01 DA02 DB02 DB03 DB05

4D048 AA06 AA08 AB03 BA07X
 BA11X BA23X BA26X BA27X
 BA30X BA31X BA32X BA33X
 BA41X CA04 CC38

4H060 AA01 BB04 BB23 CC18 DD12
 DD13 DD21 FF04 FF13 GG01